Die
Löslichkeitsverhältnisse homologer Reihen
Aether, Ester, Alkohole in Wasser.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

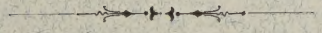
hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Wilhelm Ludwig
aus Rosenfeld.



Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1896.

Die
Löslichkeitsverhältnisse homologer Reihen
Aether, Ester, Alkohole in Wasser.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität Tübingen

vorgelegt von

Wilhelm Ludwig
aus Rosenfeld.

Tübingen.
Druck von H. Laupp jr.
1896.

Von der Fakultät angenommen den 26. Februar 1896.

Seinen lieben Eltern in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0214

Die vorliegende Arbeit stellt die Beantwortung einer von Professor Lothar v. Meyer im Jahr 1894 gestellten akademischen Preisaufgabe vor.

Die Aufgabe war:

»Es sollen die Mischungsverhältnisse solcher Flüssigkeiten, welche sich nur in bestimmten Verhältnissen gegenseitig auflösen, quantitativ bestimmt und auf ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der stofflichen Natur untersucht werden. Um den Einfluss der letzteren übersichtlich darzulegen, wird es sich empfehlen, Reihen homologer organischer Verbindungen wie Aether, Ester, Alkohole, Säuren u. dergl. auf ihre Mischbarkeit mit Wasser oder anderen Flüssigkeiten zu untersuchen. Die Auswahl der Stoffe wird freigestellt, doch soll sie in systematischer Ordnung getroffen werden.«

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle der herzlichen Dankbarkeit gegen meinen hochverehrten Lehrer Professor Dr. Lothar von Meyer, der bis zu seinem Tode mir in liebenswürdiger Weise Rat und Beihilfe gewährt hat, Ausdruck zu geben.

Gleichen Dank schulde ich Herrn Professor Dr. Seubert für das mir während meiner Studienzeit, wie bei Abfassung dieser Arbeit entgegengebrachte Wohlwollen.

Einleitung.

Nachdem vor circa 16 Jahren im hiesigen Universitätslaboratorium von Schuncke [1]) eine Arbeit ausgeführt wurde, welche die Löslichkeit des Aethers in Wasser, sowie des Aethers in wässriger Salzsäure bei verschiedener Temperatur zum Gegenstand hat, habe ich die Bearbeitung des von Herrn Prof. Dr. Lothar v. Meyer als Preisaufgabe gestellten Thema's, das als eine Fortsetzung und weitere Ausführung der Schuncke'schen Arbeit erscheint, unternommen.

Die allgemeine Annahme ist wohl, dass ein Körper bei höherer Temperatur in einem andern z. B. einer Flüssigkeit leichter löslich ist, als bei niederer Temperatur. Dass dabei Wärme und die dadurch beeinträchtigte Kohäsion eine Hauptrolle spielt, nahm schon Lavoisier [2]) an. Dieser war auch der erste, welcher einen Unterschied machte zwischen Lösungen und Auflösungen; indem er den Auflösungen eine chemische Reaktion zu Grunde legte, während bei den Lösungen (wie den in dieser Arbeit behandelten) eine solche Reaktion nicht stattfinden soll.

Derselben Ansicht wie Lavoisier war auch später Berzelius, der von elektrochemischen Anschauungen ausgehend, die Lösungen als Vorgänge definierte, bei denen keine chemische und elektrische Neutralisation stattfindet, auch keine Wärme frei, sondern eher gebunden wird; er unterscheidet hiedurch die Lösungen von chemischen Vereinigungen.

L. Dossios [3]) macht ebenfalls in seiner Abhandlung »Zur Theorie der Lösungen« einen Unterschied zwischen der Lösung fester, flüssiger und gasförmiger Körper und erläutert seine Anschauung mittelst seiner Molekeltheorie.

Nicht im Einklang mit den Ansichten von Lavoisier und Berzelius ist die von Gay Lussac [4]), welcher der Kohäsion keinen Glauben schenkte. Diese Ansicht des französischen Gelehrten stützte sich auf die Analogie, die er zwischen Lösungserscheinungen und den Uebergängen fester und flüssiger Körper in Dampfform erblickte.

---

1) Zeitschrift f. physik. Chem. 14, 331. — Inauguraldissertation, Tübingen 1878.
2) Oeuvres de Lavoisier 1. pag. 306.
3) Al. Naumann, Thermochemie.
4) Compt. rend. 8. 1000. 1839.

Die früheren Angaben handeln fast alle von der Löslichkeit fester Körper in Wasser. Kaum finden wir eine Mitteilung über Lösungen von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Die ersten Versuche rühren von Abaschew her. Später berichtet (1875) gleichfalls ein russischer Forscher Alexejew [1]) über Löslichkeiten von Phenol, Anilin, Salicylsäure, Benzoësäure etc. in Wasser. Gestützt auf seine Versuche, sowie auf den Gaszustand, den die Flüssigkeiten beim Erwärmen erreichen, stellt Alexejew den Satz auf, dass Flüssigkeiten, welche sich bei niederer Temperatur nur teilweise lösen, dies bei höherer Temperatur in jedem Verhältnis thun.

Van der Waals, ebenso in neuerer Zeit Kowalski [2]), dagegen verlangen für die vollständige Mischbarkeit nicht nur höhere Temperatur, sondern auch hohen Druck. Wenn gleich Alexejew den hohen Druck nicht zugeben wollte, so war derselbe doch wohl, da ja einerseits Wasser, andererseits der zu untersuchende Stoff weit über ihre Siedepunkte hinaus in geschlossenem Raume erhitzt worden sind, bei seinen Versuchen thatsächlich vorhanden.

Meine Versuche, welche ich mit den nachher aufzuführenden Stoffen vornahm, fallen in das Temperaturintervall von 0^0—100^0, so dass hier vom Drucke, sowie von einer eintretenden vollständigen Löslichkeit abgesehen werden kann. Dagegen werde ich durch Feststellung der Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen zwischen 0^0 und 100^0 einerseits zu beweisen suchen, dass mit steigender Temperatur die Löslichkeit nicht zunimmt, sondern im Gegenteil geringer wird, und dass somit das Verhalten dieser Stoffe der Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten gleichkommt; andererseits aber werde ich zeigen, dass die Alkohole ein etwas anderes Verhalten aufweisen, als die übrigen untersuchten Stoffe, insofern sie sich bis zu einer Temperatur von 60^0 zwar analog wie jene verhalten, von da ab aber mit steigender Temperatur löslicher werden, um sich dann bei einer Temperatur über 100^0, verbunden mit gesteigertem Druck, mit der andern Flüssigkeit in reichlicherem Masse zu mischen; endlich wird dargethan werden, dass die Löslichkeit des Wassers in den angewandten Stoffen sich umgekehrt verhält, wie jene der betreffenden Stoffe in Wasser, da diese mit steigender Temperatur reichlicher Wasser aufnehmen.

1) Berl. Bericht. 1876. 1810.

2) C. r. 119. Sept. 1894.

Ueber die Löslichkeit von Aethern, Estern, Alkoholen in Wasser einerseits, andererseits des Wassers in Estern und Alkoholen.

Die nachstehende Arbeit giebt eine Zusammenstellung der Löslichkeitsverhältnisse homologer Reihen von Aethern, Estern und Alkoholen einerseits in Wasser, andererseits von Wasser in homologen Reihen von Estern und Alkoholen, wobei die Temperatur eine zwischen 0^0 und 100^0 wechselnde war.

Die Aether, mit welchen die Versuche angestellt wurden, stellte ich durch Einwirkung der Alkoholate auf die Alkyljodide dar, indem z. B. beim Methyläthyläther die berechnete Menge metallisches Natrium in entwässertem Alkohol aufgelöst und dem gebildeten Alkoholate am Rückflusskühler die berechnete Menge Methyljodid langsam zugefügt wurde. Nach beendigter Reaktion schied sich Jodnatrium ab und der Aether fand sich in dem überschüssigen Alkohol gelöst. Die Trennung hievon erfolgte durch fraktionierte Destillation. Der so erhaltene Methyläthyläther wurde nochmals einer Rektifikation unterzogen bei 10^0 und der reine Aether in einem Fläschchen über metallischem Natrium aufbewahrt. Das Wasser, welches zu den Untersuchungen Verwendung fand, wurde durch nochmalige Destillation unter Zusatz von Kalkmilch von Kohlensäure befreit.

Zum Mischen der Flüssigkeiten dienten zwei mit aufgeätzter Teilung versehene Glasröhren, die eine von 20 ccm, die andere von 30 ccm Inhalt, beide mit eingeschliffenen Glasstöpseln versehen. Sie konnten bis über die Scalenteilung, welche in $^1/_{10}$ ccm angebracht war, in Wasser eingetaucht werden, da die Fortsetzung des Stopfens von einem Glasmantel umgeben war. Als Messgefäss diente ebenfalls eine in $^1/_{10}$ ccm eingeteilte Bürette; an dem unteren Ende derselben war ein Glashahn angebracht, dessen Röhre in eine Spitze ausgezogen wurde, welche durch den Hals des Mischgefässes reichte. Sämtliche Gefässe wurden, ehe sie zum

Gebrauche gelangten, einer Kalibrierung unterzogen, welche mit einem vorher genau bestimmten Volumen Quecksilber ausgeführt wurde. Auf diese Weise erhielt man für jede Röhre eine Korrektionstafel, welche die Teilstriche angab, die demselben Volumen bei den verschiedenen Röhren entsprachen. Die Versuche selbst wurden in der Weise ausgeführt, dass in die oben angegebenen Mischgefässe Aether beziehungsweise Ester oder Alkohol mittelst eines beinahe auf den Boden des Gefässes reichenden Trichters eingebracht, das Volumen abgelesen und aus der Messbürette ein bestimmtes Volumen Wasser zugefügt wurde. Das Ganze wurde, ohne vorher umzuschütteln, in ein geräumiges Gefäss mit Wasser von der gewünschten Temperatur gestellt und nach etwa 20 Minuten, nachdem man annehmen konnte, dass der Inhalt der Röhre die Temperatur des betreffenden Wasserbades angenommen hatte, herausgenommen und gut umgeschüttelt. Sodann wurde die Mischröhre wieder in das Bad gesetzt, nach einigen Minuten der Stand des Aethers, beziehungsweise Esters, Alkohols abgelesen und aus der Bürette solange Wasser zugefügt, bis nach wiederholtem Schütteln eben noch eine für sich bestehende Schicht dieser Körper gemessen werden konnte. Das Ablesen geschah bei sämmtlichen Volumen der Versuche mittelst eines Fernrohrs; auch wurde um den Meniskus deutlicher hervortreten zu lassen, einige Millimeter unterhalb desselben eine Blende aus Aluminium angebracht. Das Volumen des Meniskus bestimmte ich aus der Differenz des Volumens der Bürette und den Volumen des Mischgefässes. Es betrug so das Volumen der Bürette 3,62 ccm, das des Mischgefässes 3,48 ccm; somit blieb für den Meniskus 0,14 ccm. Ehe die verschiedenen Stoffe zur Verwendung kamen, wurde die Temperatur genau abgelesen, und um möglichste Gleichmässigkeit zu erzielen, die Arbeit in einem Raume von annähernd gleichbleibender Temperatur vorgenommen. Noch sei erwähnt, dass jeder Versuch mit neu bereiteten Gemischen ausgeführt wurde. Zur Berechnung der in 1 gr Wasser gelösten Anzahl von gr. der angewandten Stoffe wurde zum abgelesenen Volumen Aether zunächst der Betrag des Meniskus addiert und nun in folgender Weise verfahren: Wenn bei der Temperatur t^0 v ccm Aether bezw. Ester, Alkohole, angewendet worden sind und d die Dichte des Aethers bei t^0 ist, so ist das Gewicht dieser Aethermenge v . d gramm. Ist v' das Volumen des ungelösten Aethers, t' dessen Temperatur, d' seine Dichte bei t^0, so beträgt sein Ge-

wicht $v' . d'$ gramm. Also sind bei t^0 gelöst $v . d - v' . d'$ gramm. Ist D die Dichte des Aethers bei 0^0, so ergiebt sich die bei 0^0 gelöste Menge zu

$$\frac{(v . d - v' . d') . D.}{d.}$$

Ist w das Gewicht des angewandten Wassers auf 0^0 reduziert, so ist die Löslichkeit des Aethers in Wasser ausgedrückt durch die Zahl:

$$\frac{D . (v . d - v' . d').}{d . w.}$$

Der Meniskus des ungelösten Aethers, bezw. Esters, Alkohols, wurde nicht in Betracht gezogen, da derselbe, sowohl an der oberen, als auch an der unteren Schicht von einem solchen begrenzt wird und somit ohne die Berechnung zu beeinträchtigen ausser Acht gelassen werden konnte. Ferner wurden einerseits aus der Anzahl a = gr Alkohol, Aether oder Ester, die von einem gr Wasser gelöst werden, durch die Formel $\frac{a}{a+1} . 100$ die Prozente berechnet, welche Wasser an diesen Stoffen löst; nimmt man statt a jedoch w = gr Wasser, die von 1,0 gr Aether, Ester oder Alkohol gelöst werden, so erhält man durch die Formel $\frac{w}{w+1} . 100$ die Prozente an Wasser, welche von den Aethern, Estern oder Alkoholen gelöst werden. Andererseits kann man mit Hilfe des bekannten Molekulargewichts m des Aethers, Esters, Alkohols berechnen, wie viel Molekeln dieser Stoffe und Wasser sich in einer Lösung befinden, die zusammen aus 100 Molekeln besteht. Zunächst sind die Anzahlen x + y der Molekeln Wasser und Aether (Ester, Alkohol) proportional zu $1/18$ (18 = Molekulargewicht des Wassers) und zu $\frac{a}{m}$; setzt man also $x = \rho . 1/18$, $y = \rho . \frac{a}{m}$, so ist $x + y = 100$. Durch Auflösung dieser Gleichungen ergiebt sich $\rho = \frac{100}{1/18 + \frac{a}{m}}$ also:

$$x = \frac{1/18 . 100}{1/18 + \frac{a}{m}} = \text{Wasser}; \quad y = \frac{\frac{a}{m} . 100}{1/18 + \frac{a}{m}} = \text{Aether, Ester, Alkohol).}$$

Ist umgekehrt w die Anzahl von gr Wasser, welche von 1 gr Aether (Ester, Alkohol) gelöst werden, so findet man, dass in einer Lösung, die im Ganzen aus 100 Molekeln besteht, sich die durch die Gleichungen:

$$x = \frac{\frac{1}{m} \cdot 100}{\frac{1}{m} + \frac{w}{18}}; \quad y = \frac{\frac{w}{18} \cdot 100}{\frac{1}{m} + \frac{w}{18}}$$

Aether (Ester, Alkohol). Wasser.

bestimmten Anzahlen von Molekeln, Aether (Ester, Alkohol) bezw. Wasser befinden.

Die Bestimmung der Dichte bei 0° der verschiedenen Stoffe, wurde, falls nicht Angaben hierüber vorlagen von mir selbst ausgeführt und zwar mit Hilfe eines Pyknometers, welches bei 20° 2,076 gr Wasser fasste. Ebenso wurde für die zur Untersuchung gekommenen Stoffe die Ausdehnung bei verschiedener Temperatur mittelst eines Dilatometers bestimmt und daraus die Dichte bei diesen Temperaturen, welche zur Berechnung nötig war, ausgerechnet nach der Formel: $\frac{D o^0}{V t^0}$. Das Dilatometer stellte eine 50ccm lange thermometerartige Röhre dar. Dieselbe wurde zuerst mittelst eines Quecksilberfadens kalibriert und dann an ihrem unterem Ende mit einer Kugel versehen, deren Rauminhalt im Verhältnis zu dem eines Skalenteiles mit Quecksilber ermittelt wurde. Das Volum der Röhre B bis an den Nullpunkt der Skala betrug 270,92, das der Röhre D 227,12 Skalenteile bei 20° Cels., somit für B bei 0° $\frac{V 20}{1 + 20\beta} = 270{,}78$ Skalenteile und für D 227,0. Die Ausdehnung des Glases beträgt nach Elsässer für $o^0 = 0{,}00002705 = \beta$. Die Anfangsvolumina der zu untersuchenden Flüssigkeiten wurden stets in schmelzendem Eis bestimmt und $Vo^0 = 1{,}000$ gesetzt. Zwischen 0° und 100° tauchte das Dilatometer in ein cylindrisches Gefäss mit Wasser. Bei der Besprechung der einzelnen Stoffe sollen die für die Ausdehnung gefundenen Zahlen angeführt werden.

Die Dichte des Wassers wurde den Tafeln von Landolt und Börnstein (pag. 37) entnommen.

Löslichkeit von Aethern in Wasser.

Ausser den Untersuchungen, welche Schunke [1]) mit Aethyläther angestellt hat, ist über die Löslichkeit der Aether in Wasser nichts bekannt. Es wurden desshalb von mir Versuche mit verschiedenen anderen Aethern ausgeführt, um festzustellen, in welchem Masse dieselben von Wasser aufgenommen werden, sowie

1) Inaugural-Dissertat. Tübingen 1878.

um die Abhängigkeit dieser Löslichkeit von der Temperatur kennen zu lernen.

a. Methyläthyläther in Wasser.

Diesen Aether stellte ich auf die schon oben erwähnte Weise dar und erhielt ein Produkt, welches den Siedepunkt 10° zeigte und bei 0° eine Dichte von 0,7252 hatte. Die Löslichkeit dieses Körpers in Wasser war wegen der allzugrossen Flüchtigkeit nur bei 0° zu bestimmen; es fand sich, dass das Wasser etwa 1/5 seines Gewichtes an Aether löst.

Tabelle I.

Temp.		Wasser	gelöst. Aether von 0°	auf 1 gr Wasser kommen Aether	Aether in %	auf 100 Molekeln kommen	
		cc	gr	gr	gr	Wasser	Aether
0°	1)	6,50	1,2158	0,1870			
	2)	11,90	2,1907	0,1841	15,64	94,72	5,28
	3)	12,20	2,2567	0,1850			
				Mittel: 0,185390.			

Die Löslichkeit wurde für alle Aether (Ester, Alkohole) in ein Koordinatensystem eingetragen, und zwar die Temperatur als Abscisse, die Menge der von 1 gr Wasser gelösten Anzahl gr Aether als Ordinate.

b. Aethyläther in Wasser.

Dieser schon von Schuncke bearbeitete Aether wurde namentlich in der Absicht nochmals in die Untersuchung hereingezogen, um die Zuverlässigkeit der Methode zu kontrollieren. Wie ein Blick auf die Tafel II, in welcher meine Versuche, sowie jene von Schuncke eingetragen sind, beweist, ist die Uebereinstimmung eine recht befriedigende.

Tabelle II.

Temp.		Wasser	gelöst. Aeth. von 16°	auf 1 gr Wasser kommen Aether	Aether in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
		cc	gr	gr	gr	Wasser	Aether
0°	1)	11,91	1,5036	0,1294			
	2)	12,06	1,5018	0,1275			
	3)	20,07	2,5628	0,1298	11,42	96,95	3,05
				Mittel: 0,1289			
10°	1)	20,07	1,9210	0,0960			
	2)	20,69	2,0040	0,0977	8,82	97,70	2,30
				Mittel: 0,0968			
20°	1)	20,69	1,4829	0,0712			
	2)	20,07	1,5707	0,0771	6,90	98,22	1,78
				Mittel: 0,0742			
30°	1)	11,91	0,7830	0,0642			
	2)	14,80	0,9377	0,0620	5,93	98,48	1,52
				Mittel: 0,0631.			

Zur Umrechnung der Volumina Aether auf Gewicht dienten die spezifischen Gewichte von Kopp [1]).

c. Methylpropyläther in Wasser.

Der wasserfreie Aether, aus Propylalkoholat und Methyljodid dargestellt und über Natrium aufbewahrt, zeigte den Siedepunkt bei 38,9°. Die Dichte 0,7471 bei 0°, sowie die Werte für die Ausdehnung wurden Dobriner's [2]) Angaben entnommen. Bei Betrachtung der erhaltenen Resultate zeigt sich, dass bei 0° das Wasser $^1/_{16}$, bei 30° dagegen nur $^1/_{30}$ seines Gewichtes an Aether aufnimmt, und somit wie beim Aethyläther mit steigender Temperatur nicht eine Löslichkeitszunahme, sondern eine Abnahme derselben stattfindet. Die gefundene Aethermenge, welche von 1 gr Wasser gelöst wird, ist auf Tafel I in Kurve I aufgezeichnet.

Tabelle III.

Temp.	Wasser	gelöst. Aether von 18°	auf 1 gr Wasser kommen Aether	Aether in %	Unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Aether
0°	1) 14,95	0,9279	0,063690			
	2) 23,68	1,3899	0,060240	5,82	98,51	1,49
	3) 14,99	0,8993	0,061530			
			Mittel: 0,061820			
10°	1) 15,93	0,7687	0,048820			
	2) 24,35	1,1847	0,049230	4,67	98,82	1,18
	3) 15,73	0,7648	0,049200			
			Mittel: 0,049080			
20°	1) 24,20	0,9162	0,037820			
	2) 15,04	0,5929	0,039370	3,76	99,05	0,95
	3) 23,55	0,9451	0,040000			
			Mittel: 0,039090			
30°	1) 24,01	0,7933	0,032590			
	2) 15,43	0,5301	0,033870	3,17	99,20	0,80
	3) 23,73	0,7713	0,032050			
			Mittel: 0,032830.			

d. Aethylpropyläther in Wasser.

Der reine Aethylpropyläther, aus dem Alkoholate und Aethyljodid erhalten, war eine farblose Flüssigkeit, welche bei 63,5° übergieng. Zur Umrechnung der Volumina in Gewicht benutzte ich auch hier die Angaben von Dobriner [3]) $D_0^0 = 0{,}7545$. Die Löslichkeit dieses Aethers zeigte sich geringer, als jene des Me-

1) Liebig u. Kopp 1847, pag. 66.
2) Liebig's Annal. 243. 4.
3) Liebig's Annal. 243, 4.

thylpropyläthers, schliesst sich im Uebrigen jedoch dieser an. Kurve II auf Tafel I enthält die Werte für den von 1 gr Wasser gelösten Aether.

Tabelle IV.

Temp.	Wasser	gelöst. Aether von 18°	auf 1 gr Wasser kommen Aether	Aether in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Aether
0°	1) 15,57	0,4162	0,027380			
	2) 24,53	0,6833	0,028530	2,68	99,44	0,56
	3) 16,42	0,4277	0,026680			
			Mittel: 0,027530			
10°	1) 20,83	0,4667	0,022660			
	2) 15,52	0,3380	0,022030	2,17	90,54	0,46
	3) 21,71	0,4739	0,022080			
			Mittel: 0,022250			
20°	1) 22,34	0,3987	0,017830			
	2) 20,82	0,3429	0,016450	1,68	99,64	0,36
			Mittel: 0,017140			
30°	1) 16,83	0,2382	0,013990			
	2) 26,13	0,3741	0,014150	1,42	99,70	0,30
	3) 16,54	0,2548	0,015220			
			Mittel: 0,014450			
40°	1) 24,19	0,2910	0,011750			
	2) 23,05	0,3216	0,013630	1,25	99,74	0,26
			Mittel: 0,012690			
50°	1) 15,48	0,1822	0,011300			
	2) 22,60	0,2686	0,011500	1,07	99,77	0,23
	3) 15,87	0,1611	0,009825			
			Mittel: 0,011000			
60°	1) 22,56	0,2865	0,012160			
	2) 15,61	0,1915	0,011750	1,10	99,75	0,25
			Mittel: 0,011950.			

e. Propyläther in Wasser.

Mit diesem, aus dem Alkoholate und Propyljodid gewonnenen Aether, schliesst die Löslichkeit der Aether in Wasser, da dieselbe selbst bei 0° nur Milligramme beträgt. Die Veränderung der Löslichkeit mit steigender Temperatur ist jener der vorhergehenden Aether analog. Bei der Rektifikation erreichte der wasserfreie Aether den Siedepunkt 86,5°. Die Zahlenergebnisse sind in Tafel I als Kurve IV eingetragen; dieselbe zeigt annähernd linearen Verlauf. Die Dichte des Aethers, mit dem Pyknometer bestimmt, betrug bei 0° 0,77486.

Tabelle V.

Temp.	Wasser	gelöst. Aether von 18°	auf 1,0 gr Wasser kommen Aether	Aether in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Aether
0°	1) 17,28	0,1496	0,008845			
	2) 27,33	0,2452	0,009170	0,89	—	—
			Mittel: 0,009000			
10°	1) 17,04	0,1236	0,007324			
	2) 27,75	0,1992	0,007250	0,73	—	—
			Mittel: 0,007280			
20°	1) 17,05	0,1278	0,007480			
	2) 27,85	0,2101	0,007530	0,74	—	—
			Mittel: 0,007500			
40°	1) 27,89	0,2124	0,007461			
	2) 28,47	0,2274	0,007825	0,75	—	—
			Mittel: 0,007600			
80°	1) 17,23	0,1234	0,006790	0,67	—	—

Bei der Bestimmung der Ausdehnung wurden mit Dilatometer B folgende Volumina beobachtet, aus welchen nach der Formel $\frac{Vt^0}{Vo^0}$ sich die wirklichen Volumina berechnen lassen. Die letzteren zeigen annähernd die gleichen Werte wie die Angaben von Zander wie aus Kurve I auf Tafel III ersichtlich, bei welcher die Temperatur als Abscisse und die Ausdehnung als Ordinate eingetragen ist.

Temp.	scheinbar. Vol.	wirklich. Vol.	Dichte.
0°	282,18	1,000	0,77466
10°	285,70	1,01247	0,7654
20°	289,16	1,02473	0,7564
30°	292,89	1,03800	0,7465
40°	296,62	1,05120	0,7371
50°	300,41	1,0646	0,7295
60°	304,58	1,0794	0,7179
70°	308,96	1,0950	0,7076
80°	313,14	1,1090	0,6987.

f. Methylisobutyläther in Wasser.

Um festzustellen, welche Aehnlichkeit der Methylisobutyläther, gewonnen aus dem Alkoholate mit Methyljodid, mit dem ihm im Molekulargewicht gleichkommenden Aethylpropyläther hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser besitzt, wurde auch dieser Aether untersucht und dabei gefunden, dass sein Verhalten im Allgemeinen dem der übrigen Aether entspricht, er jedoch von Wasser

in noch geringerem Masse aufgenommen wird, als der Aethylpropyläther und annähernd an der Grenze der noch bestimmbaren Löslichkeit angelangt ist. Bei der Bestimmung der Dichte wurde für D_0^0 0,75207 gefunden, bei der Destillation der Siedepunkt: 59°.

Mit diesem Aether wurde die Untersuchung der Löslichkeit dieser Stoffe in Wasser abgeschlossen und auf die Ermittlung der Aufnahme von Wasser seitens der Aether verzichtet.

Kurve III auf Tafel I stellt die Löslichkeit des Methylisobutyläthers in Wasser dar und beruht auf folgenden Ergebnissen.

Tabelle VI.

Temp.	Wasser	gelöst. Aether von 18°	auf 1 gr Wasser kommen Aether	Aether in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Aether
0°	1) 15,71	0,2088	0,013620			
	2) 23,40	0,3089	0,013530	1,34	99,71	0,29
	3) 16,25	0,2158	0,013610			
			Mittel: 0,013580			
10°	1) 25,58	0,2490	0,009847			
	2) 15,89	0,1823	0,011600	1,03	99,77	0,23
	3) 24,57	0,2416	0,009946			
			Mittel: 0,010460			
20°	1) 15,81	0,1296	0,008191			
	2) 16,05	0,1500	0,009336	0,86	99,82	0,18
			Mittel: 0,008763			
50°	1) 16,18	0,1428	0,008551			
	2) 24,40	0,2192	0,008706	0,85	99,82	0,18
	3) 15,73	0,1413	0,008705			
			Mittel: 0,008654.			

Die Ausdehnung, mit Hilfe des Dilatometers B bestimmt, ist auf Tafel IV Kurve I eingetragen; die derselben zu Grunde liegenden beobachteten Werte sind:

Temp.	scheinbar. Vol.	wirklich. Vol.	Dichte.
0°	289,67	1,0000	0,752070
10°	293,53	1,0133	0,7422
20°	297,62	1,0274	0,7320
30°	301,59	1,0410	0,7223
40°	305,52	1,0550	0,7130
50°	310,00	1,0700	0,7027.

Löslichkeit von Estern in Wasser und von Wasser in Estern.

Ueber die Löslichkeit von Estern in Wasser finden sich bereits einige Angaben [1]) die jedoch nur unvollständig sind. Um

1) Beilstein, Org. Chemie 1. III. Auflage, pag. 407—422.

nun näher festzustellen, wie die Löslichkeit dieser Stoffe von der Temperatur abhängig ist, habe ich 6 solcher Stoffe einer genauen Untersuchung unterzogen. Die wasserfreien Ester von Kahlbaum in Berlin bezogen, wurden vor der Verwendung 3 Tage über frischgeglühte Pottasche gestellt, sodann abdestilliert und wohlverschlossen in einem Raum von annähernd konstanter Temperatur aufbewahrt.

a. Essigsäuremethylester in Wasser.

Die Versuche wurden, wie oben mitgeteilt, ausgeführt und zwar bei 0°, 10°, 20°, 30°, 40° 50°. Den zur Berechnung erforlichen Wert für die Dichte bei 0° = 0,95774 habe ich den Angaben von Elsässer [1]) entnommen. Das für 20° gefundene Resultat stimmte mit den schon vorhandenen Angaben überein, welche den Essigsäuremethylester sich in 3 Teilen Wasser lösen lassen. Die Temperatur übte trotz der bedeutenden Löslichkeit einen merkbaren Einfluss auf die gelöste Menge aus und es lässt sich auch hier eine Gewichtsabnahme mit steigender Temperatur vgl. Kurve I Tafel V konstatieren.

Tabelle I.

Temp.	Wasser	gelöst. Ester von 18°	auf 1 gr Wasser kommen Ester	Ester in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Ester
0°	1) 20,08	6,7137	0,3426			
	2) 13,02	4,3640	0,3433			
	3) 13,07	4,4526	0,3489	25,69	92,32	7,78
	4) 17,80	6,0556	0,3485			
			Mittel: 0,3458			
10°	1) 13,02	4,3476	0,3375			
	2) 17,80	5,9914	0,3401	25,32	92,36	7,69
			Mittel: 0,3388			
20°	1) 11,02	3,7342	0,3384			
	2) 17,80	5,9387	0,3332	25,09	92,45	7,55
	3) 13,02	4,3363	0,3325			
			Mittel: 0,3347			
30°	1) 11,02	3,7038	0,3318			
	2) 17,80	5,9154	0,3281	24,76	92,56	7,44
	3) 13,02	4,3162	0,3272			
			Mittel: 0,3290			
40°	1) 11,02	3,6935	0,3272			
	2) 17,80	5,9390	0,3257	24,62	92,62	7,38
			Mittel: 0,3265			
50°	1) 13,07	4,3817	0,3235			
	2) 20,00	6,6380	0,3204	24,42	92,69	7,31
	3) 17,80	5,9824	0,3244			
			Mittel: 0,3228			

1) Liebig's Annal. 218. 312.

b. Wasser in Essigsäuremethylester.

Bei den Untersuchungen über die Aufnahme von Wasser seitens der Ester wurde, um einen zu grossen Verbrauch der kostspieligen Präparate zu vermeiden, in der Weise verfahren, dass dem Ester, welcher die gewünschte Temperatur hatte, in der Mischungsröhre allmählich aus der Bürette soviel Wasser zugefügt wurde, dass dasselbe nach wiederholtem Umschütteln bei der Versuchstemperatur eben noch als eine geringe, abgesonderte Schicht abgelesen werden konnte; auf diese Weise konnten die Bestimmungen ohne Erneuerung des Esters vorgenommen werden. Verlangt ist jedoch, dass die Untersuchungen von 0° aufwärts bewerkstelligt werden. Während wie oben erwähnt, die Löslichkeit der Ester in Wasser mit steigender Temperatur abnimmt, liegt hier der umgekehrte Fall vor und zwar wie Kurve I der Tafel VI zeigt, nimmt der Ester bei 0° nur $^1/_{16}$ bei 50° aber $^1/_7$ seines Gewichtes an Wasser auf.

Tabelle II.

Temp.	Ester	gelöst. Wasser von 18°	auf 1 gr Ester kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Ester	Wasser
0°	1) 15,25	0,9089	0,0623			
	2) 21,25	1,3187	0,0648	5,93	79,32	20,68
			Mittel: 0,063550			
30°	1) 14,84	1,4930	0,1091			
	2) 15,25	1,5164	0,1078	9,81	69,17	30,83
	3) 21,25	2,1435	0,1094			
			Mittel: 0,1087			
50°	1) 14,84	2,0579	0,1539			
	2) 21,25	2,9345	0,1532	13,15	61,70	38,30
	3) 15,25	2,0373	0,1482			
			Mittel: 0,1514			

c. Essigsäureäthylester in Wasser.

Wie beim Methylester wurden auch hier für die Dichte bei 0° = 0,92388, sowie für die Ausdehnung die Angaben Elsässers [1]) verwendet, Nach den seither vorliegenden Angaben [2]) soll der Ester bei 17,5° in 17 Teilen Wasser löslich sein. Meine Versuche haben jedoch ergeben, dass sich derselbe schon in 11,5 Teilen Wasser bei 20° zu lösen vermag. Kurve I auf Tafel VII giebt die gefundenen Werte graphisch wieder.

1) Liebig's Annal. 218, 316.

2) Beilstein 1. 3. Auflage org. Chem. pag. 408.

Tabelle III.

Temp.	Wasser	gelöst. Ester von 10°	auf 1 gr Wasser kommen Ester	Ester in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Ester
0°	1) 15,77	1,7744	0,1139			
	2) 24,60	2,7760	0,1142	10,24	97,71	2,29
	3) 15,60	1,7552	0,1139			
			Mittel: 0,1140			
10°	1) 24,56	2,3500	0,095730			
	2) 16,12	1,5580	0,096620	8,79	98,05	1,95
	3) 24,25	2,3480	0,096850			
			Mittel: 0,096400			
30°	1) 15,20	1,2200	0,078490			
	2) 24,35	1,9380	0,077850	7,27	98,41	1,59
	3) 25,08	2,0250	0,078980			
			Mittel: 0,078440			
50°	1) 15,88	1,1550	0,069610			
	2) 22,74	1,6360	0,068870	6,47	98,59	1,41
	3) 24,55	1,7750	0,069200			
			Mittel: 0,069230			
70°	1) 24,35	1,6760	0,064540			
	2) 25,16	1,7190	0,064040	6,04	98,69	1,31
			Mittel: 0,064290.			

d. Wasser in Essigsäureäthylester.

Wie der Essigsäuremethylester von Wasser reichlicher aufgenommen wird, als der betreffende Aethylester, so finden wir entsprechend, dass der Aethylester weniger Wasser zu lösen vermag, als der Methylester, im Uebrigen jedoch dasselbe Verhalten zeigt, wie aus Kurve II auf Tafel VI ersichtlich ist. Es ergibt sich aus ihr ferner, dass wasserfreier Essigäther bei 0° $^1/_{31}$ und bei 70° $^1/_{15}$, bei 20° $^1/_{25}$ seines Gewichtes an Wasser löst. Nach den seitherigen Angaben [1]) sollten 28 Teile Ester 1 Teil Wasser lösen.

Tabelle IV.

Temp.	Ester	gelöst. Wasser von 10°	auf 1 gr Ester kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Ester
0°	1) 15,92	0,4860	0,033080			
	2) 26,55	0,7580	0,031650	3,10	13,45	86,55
	3) 25,85	0,7450	0,031210			
			Mittel: 0,031960			
40°	1) 26,55	1,1110	0,047420			
	2) 17,14	0,7030	0,046510	4,53	18,81	81,19
	3) 25,85	1,1070	0,048520			
			Mittel: 0,047480			
70°	1) 26,55	1,4450	0,063700			
	2) 17,14	0,9490	0,064750	6,07	23,98	76,02
	3) 25,85	1,4500	0,065600			
			Mittel: 0,064660.			

1) Beilstein, org. Chem. 1. III. Auflage 408.

e. Essigsäurepropylester in Wasser.

Da schon dieser Ester eine geringe Löslichkeit zeigte, so wurden mit ihm die Untersuchungen der Essigsäureester abgeschlossen. Die Werte für $Do^0 = 0{,}90902$ und für die Ausdehnung wurden vorhandenen Angaben [1]) entnommen. Die auf Tafel VII Kurve III eingetragenen Ergebnisse zeigen, dass 1 Teil Ester schon von 34,5 Teilen Wasser von 16^0 gelöst wird und somit nicht, wie seither angenommen 60 Volumina Wasser notwendig sind.

Tabelle V.

Temp.	Wasser	gelöst. Ester von 10^0	auf 1 gr Wasser kommen Ester	Ester in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Ester
0^0	1) 15,36	0,5376	0,035420			
	2) 24,61	0,8566	0,035230			
	3) 14,94	0,5436	0,036820	3,46	99,36	0,64
			Mittel: 0,035820			
10^0	1) 14,78	0,4567	0,030910			
	2) 15,16	0,4600	0,030350			
	3) 24,78	0,7836	0,031630	3,00	99,45	0,55
			Mittel: 0,030960			
20^0	1) 24,38	0,6811	0,027660			
	2) 15,25	0,4248	0,027580			
	3) 24,74	0,6820	0,027290	2,67	99,51	0,49
			Mittel: 0,027510			
30^0	1) 15,29	0,3861	0,024760			
	2) 24,72	0,6330	0,025110			
	3) 24,72	0,6329	0,025110	2,44	99,55	0,45
			Mittel: 0,024990			
50^0	1) 15,18	0,3657	0,023210			
	2) 15,10	0,3658	0,023340	2,27	99,58	0,42
			Mittel: 0,023270			
80^0	1) 14,90	0,3651	0,022890			
	2) 14,90	0,3567	0,022360			
	3) 24,78	0,5666	0,021490	2,11	99,59	0,41
			Mittel: 0,022620.			

f. Wasser in Essigsäurepropylester.

Essigsäurepropylester verhielt sich in der Aufnahme von Wasser analog dem Methylester, so dass auf Tafel VI die Kurve III einen mit Kurve II annähernd parallelen Verlauf nimmt.

---

1) Liebig's Annal. 218, 320.

Tabelle VI.

Temp.	Ester	gelöst. Wasser von 10°	auf 1 gr Ester kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Ester	Wasser
0°	1) 23,98	0,4467	0,020500			
	2) 14,95	0,2839	0,020890	2,07	89,30	10,70
	3) 24,08	0,4861	0,022200			
			Mittel: 0,021190			
30°	1) 23,98	0,7279	0,034480			
	2) 24,08	0,6741	0,031790	3,20	84,23	15,77
			Mittel: 0,033090			
80°	1) 23,98	1,0378	0,051290			
	2) 14,95	0,6624	0,052490	4,91	77,40	22,60
	3) 24,08	1,0397	0,051170			
			Mittel: 0,051650.			

g. Propionsäuremethylester in Wasser.

Ueber die Löslichkeit der Propionsäureester waren keine Angaben aufzufinden. Die für dieselbe und ihre Abhängigkeit von der Temperatur von mir erhaltenen Resultate sind auf Tafel VII in Kurve II eingetragen, sie ergeben, wenn $Do^0 = 0{,}93725$, dass 1 Teil Ester sich in 15 Teilen Wasser von 20° löst, und dass die Temperatur gleichen Einfluss ausübt, wie bei den Essigsäureestern.

Tabelle VII.

Temp.	Wasser	gelöst. Ester von 10°	auf 1 gr Wasser kommen Ester	Ester in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Ester
0°	1) 13,40	1,1166	0,084410			
	2) 13,63	1,1364	0,084430	7,70	98,31	1,69
	3) 23,71	1,9103	0,081610			
			Mittel: 0,083480			
10°	1) 13,85	1,0353	0,074750			
	2) 23,49	1,7562	0,074770	6,93	98,49	1,51
	3) 13,71	1,0132	0,073910			
			Mittel: 0,074470			
20°	1) 13,35	0,9173	0,067955			
	2) 23,53	1,5904	0,066830	6,32	98,63	1,37
	3) 13,40	0,9184	0,067780			
			Mittel: 0,067520			
30°	1) 23,53	1,4672	0,061045			
	2) 13,70	0,8409	0,060110	5,69	98,77	1,23
	3) 24,13	1,4755	0,059870			
			Mittel: 0,060330			
40°	1) 13,72	0,7904	0,055880			
	2) 23,73	1,4152	0,057800	5,37	98,84	1,16
			Mitfel: 0,056800			
50°	1) 23,73	1,3481	0,054530			
	2) 23,75	1,3661	0,055210	5,19	98,88	1,12
			Mittel: 0,054800			
70°	1) 13,69	0,7533	0,051770			
	2) 23,74	1,3211	0,052350	4,95	98,94	1,06
	3) 23,49	1,3023	0,052150			
			Mittel: 0,052090.			

h. Wasser in Propionsäuremethylester.

Sowohl die nachstehenden, als auch die soeben angeführten Bestimmungen lassen den Propionsäuremethylester sich zwischen den Aethyl- und Propylessigsäureester einreihen. Weiter zeigt uns Tafel VIII, dass bei 70° der Propionsäuremethylester gleich dem Essigsäureäthylester genau soviel Wasser aufnimmt, als das Wasser bei dieser Temperatur Ester zu lösen vermag. Bei 30° dagegen nehmen 28 Teile Ester 1 Teil Wasser auf.

Tabelle VIII.

Temp.	Ester	gelöst. Wasser von 100	auf 1 gr Ester kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Ester	Wasser
0°	1) 14,20	0,3095	0,023260			
	2) 24,46	0,5107	0,022280	2,24	89,90	10,10
	3) 24,45	0,5408	0,023600			
			Mittel: 0,023000			
30°	1) 14,20	0,4410	0,034280			
	2) 24,46	0,8179	0,036920	3,44	85,19	14,81
			Mittel: 0,035600			
50°	1) 14,20	0,5509	0,043680			
	2) 24,46	0,9452	0,043510	4,18	82,47	17,53
	3) 24,45	0,9500	0,043750			
			Mittel: 0,043640			
70°	1) 14,20	0,6794	0,054960			
	2) 24,46	1,1442	0,053740	5,07	79,33	20,67
	3) 24,45	1,1036	0,052000			
			Mittel: 0,053400.			

i. Propionsäureäthylester in Wasser.

Mit diesem Ester, sowie mit dem das gleiche Molekulargewicht zeigenden Buttersäuremethylester, wurden, da die Löslichkeit schon eine geringe ist, die Untersuchungen der Ester abgeschlossen. Die erhaltenen Resultate, wobei nach Elsässer [1]) $Do^0 = 0{,}91238$, bezw. $Do^0 = 0{,}91939$ angenommen wurde, in Tafel VI als Kurven V und VI, und Tafel VII als Kurven IV und V eingezeichnet, beweisen, dass die beiden Ester hinsichtlich des Grades ihrer Löslichkeit einen nur sehr geringen Unterschied erkennen lassen, und dass die Abhängigkeit dieser Löslichkeit von der Temperatur für beide Ester die gleiche und jener der übrigen analog ist.

Während das Wasser bei 20° auf 40 Teile 1 Teil Propionsäureäthylester löst, beansprucht der Buttersäuremethylester hierzu 7 Teile mehr. Analog zeigt sich, dass vom Buttersäuremethyl-

1) Liebig's Annal. 218, 314.

ester 10 Teile mehr erforderlich sind, um die gleiche Menge Wasser zu lösen, als vom Propionsäureäthylester. Letztere braucht bei 20° 35 Teile, ersterer 45 Teile um einen Teil Wasser zu lösen. Die Versuchsergebnisse sind unten in Tabelle IX, X, XI, XII zusammengestellt.

Propionsäureäthylester in Wasser.

Tabelle IX.

Temp.	Wasser	gelöst. Ester von 10°	auf 1 gr Wasser kommen Ester	Ester in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Ester
0°	1) 13,81	0,4786	0,035080			
	2) 23,94	0,8239	0,034830	3,39	99,38	0,62
	3) 23,92	0,8357	0,035360			
			Mittel: 0,035090			
10°	1) 13,89	0,3854	0,027750			
	2) 24,27	0,6970	0,028730	2,76	99,49	0,51
	3) 14,04	0,4025	0,028680			
			Mittel: 0,028380			
20°	1) 24,42	0,6563	0,026590			
	2) 13,86	0,3660	0,026130	2,52	99,55	0,45
	3) 24,64	0,6236	0,025050			
			Mittel: 0,025920			
40°	1) 14,01	0,2954	0,020460			
	2) 24,30	0,5041	0,020130	2,03	99,63	0,37
	3) 24,60	0,5523	0,021780			
			Mittel: 0,020790			
60°	1) 13,90	0,3026	0,020750			
	2) 24,54	0,5286	0,020540	2,03	99,63	0,37
	3) 24,75	0,5364	0,020660			
			Mittel: 0,020650			
80°	1) 24,53	0,5481	0,020940	2,03	99,63	0,37
	2) 24,59	0,5442	0,020740			
			Mittel: 0,020840.			

k. Wasser in Propionsäureäthylester.

Tabelle X.

Temp.	Ester	gelöst. Wasser von 10°	auf 1 gr Ester kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Ester	Wasser
0°	1) 13,57	0,2613	0,021100			
	2) 13,17	0,2922	0,024300	2,22	88,62	11,38
			Mittel: 0,022700			
20°	1) 13,57	0,3386	0,028000			
	2) 13,17	0,3410	0,029010	2,76	86,16	13,84
			Mittel: 0,028400			
40°	1) 13,57	0,3990	0,033600			
	2) 13,17	0,4111	0,035670	3,34	83,64	16,36
			Mittel: 0,034600			

Temp.	Ester	gelöst. Wasser von 10°	auf 1 gr Ester kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Ester	Wasser
60°	1) 13,57	0,4811	0,041240			
	2) 13,17	0,4820	0,042580	4,01	80,88	19,12
			Mittel: 0,041800			
80°	1) 13,57	0,5721	0,049880			
	2) 13,17	0,5414	0,048630	4,69	78,23	21,77
			Mittel: 0,049200.			

l. Buttersäuremethylester in Wasser.

Tabelle XI.

Temp.	Wasser	gelöst. Ester von 18°	auf 1 gr Wasser kommen Ester	Ester in %	Unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Ester
0°	1) 13,49	0,3744	0,028080			
	2) 13,95	0,4121	0,029880	2,78	99,49	0,51
	3) 24,18	0,6710	0,028070			
			Mittel: 0,028670			
10°	1) 13,98	0,3109	0,022240			
	2) 24,36	0,5704	0,023420	2,23	99,59	0,41
			Mittel: 0,022820			
20°	1) 24,68	0,5478	0,021970			
	2) 13,63	0,2855	0,020740	2,08	99,61	0,39
	3) 24,27	0,5210	0,021325			
			Mittel: 0,021320			
40°	1) 13,74	0,2621	0,018510			
	2) 13,98	0,2541	0,017640	1,77	99,67	0,33
	3) 24,12	0,4451	0,017910			
			Mittel: 0,018020			
60°	1) 13,79	0,2542	0,017600			
	2) 14,18	0,2711	0,018250	1,77	99,67	0,33
	3) 24,24	0,4713	0,018560			
			Mittel: 0,018130			
80°	1) 13,90	0,2798	0,018910	1,77	99,67	0,33
	2) 24,55	0,4681	0,017910			
			Mittel: 0,018410			

m. Wasser in Buttersäuremethylester.

Tabelle XII.

Temp.	Ester	gelöst. Wasser von 10°	auf 1 gr Ester kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Ester	Wasser
0°	1) 20,68	0,3245	0,017060			
	2) 14,32	0,2358	0,017910	1,71	91,01	8,99
			Mittel: 0,017480			
20°	1) 14,64	0,3157	0,023970			
	2) 20,68	0,3952	0,021240	2,21	88,68	11,32
			Mittel: 0,022600			
40°	1) 14,64	0,3959	0,030660			
	2) 14,32	0,3648	0,029000	2,89	85,58	14,42
			Mittel: 0,029830			

Temp.	Ester	gelöst. Wasser von 10°	auf 1 gr Ester kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Ester	Wasser
60°	1) 20,68	0,6065	0,033790			
	2) 14,32	0,4363	0,035115	3,33	83,70	16,30
			Mittel: 0,034450			
80°	1) 20,68	0,7094	0,040180			
	2) 20,47	0,6769	0,039000	3,81	81,70	18,30
			Mittel: 0,039590.			

Löslichkeit von Alkoholen in Wasser und von Wasser in Alkoholen.

a. Isobutylalkohol in Wasser.

Der käufliche Isobutylalkohol wurde durch mehrtägiges Stehen über gebrannten Kalk entwässert und der bei 106,8° übergehende Anteil in einer Flasche aufbewahrt, deren Stoffen ein Chlorcalciumrohr trug. Es wurden Versuche zwischen 10°—100° ausgeführt; bei der Berechnung gebrauchte ich für $D_0^0 = 0{,}8168$ nach den Angaben Linnemann's. Die für die Ausdehnung gefundenen Werte sollen später angeführt werden. Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass auch der Alkohol zunächst denselben Gesetzmässigkeiten folgt, wie die Aether und Ester, dass aber später, von 60° ab, ein abweichendes Verhalten zu Tage tritt, darin bestehend, dass hier die Löslichkeit ein Minimum erreicht und von da ab mit steigender Temperatur auch die Löslichkeit wieder zunimmt. cfr. Kurve I auf Tafel IX.

Die Löslichkeit des Wassers dagegen im Alkohol nimmt von Anfang an mit steigender Temperatur zu. Vgl. Kurve I Tafel X. Es zeigt sich auch u. a., dass bei 20° der Alkohol doppelt soviel Wasser aufnimmt, nämlich auf 5 Teile 1 Teil Wasser, als das Wasser Alkohol, denn 10 Teile desselben lösen nur 1 Teil Alkohol.

Tabelle I.

Temp.	Wasser	gelöst. Alkohol von 5°	auf 1 gr Wasser kommen Alkohol	Alkohol in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Alkohol
10°	1) 12,40	1,3735	0,1103			
	2) 21,94	2,3912	0,1085	9,82	97,40	2,60
	3) 21,94	2,3836	0,1082			
			Mittel: 0,1090			

Temp.	Wasser	gelöst. Alkohol von 5°	auf 1 gr Wasser kommen Alkohol	Alkohol in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Alkohol
20°	1) 12,83	1,2436	0,095740			
	2) 12,70	1,2516	0,097290	8,76	97,71	2,29
	3) 22,53	2,1712	0,095180			
			Mittel: 0,096070			
40°	1) 12,92	1,0376	0,078280			
	2) 12,80	1,0271	0,078210	7,27	98,12	1,88
	3) 23,00	1,8567	0,078690			
			Mittel: 0,078390			
60°	1) 23,04	1,7937	0,074990			
	2) 13,14	1,0266	0,075255	7,01	98,20	1,80
	3) 13,04	1,0266	0,075830			
			Mittel: 0,075360			
80°	1) 13,13	1,1062	0,080200			
	2) 12,70	1,0568	0,079230	7,39	98,10	1,90
	3) 22,93	1,9308	0,080150			
			Mittel: 0,079800			
90°	1) 22,94	1,9964	0,082400			
	2) 12,60	1,0846	0,081500	7,57	98,03	1,97
	3) 22,65	1,9660	0,082180			
			Mittel: 0,082000			
100°	1) 24,32	2,2670	0,087700	8,06	97,90	2,10

b. Wasser in Isobutylalkohol.

Tabelle II.

Temp.	Alkohol	gelöst. Wasser von 5°	auf 1 gr Alkohol kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Alkohol	Wasser
20°	1) 14,06	2,2370	0,198050			
	2) 20,84	3,3155	0,198150	16,53	55,18	44,82
			Mittel: 0,198100			
40°	1) 14,06	2,5320	0,227150			
	2) 20,84	3,7487	0,227000	18,50	51,78	48,22
			Mittel: 0,227070			
60°	1) 14,06	2,9423	0,267100			
	2) 20,84	4,3773	0,268200	21,12	47,67	52,33
			Mittel: 0,267600			
80°	1) 20,84	5,1040	0,316500			
	2) 21,32	5,1816	0,314000	23,98	43,60	56,40
			Mittel: 0,315300			

Die Bestimmung der Ausdehnung des Isobutylalkohol führte ich mit Dilatometer B aus und fand die nachstehend angegebenen und auf Tafel XI graphisch dargestellten Volumina.

Temp.	scheinbar. Vol.	wirklich. Vol.	Dichte.
0°	283,73	1,0000	0,8168
10°	286,40	1,0094	0,8092
20°	289,12	1,0190	0,8016
30°	291,84	1,0286	
40°	294,71	1,0387	0,7864
50°	297,80	1,0496	
60°	300,95	1,0607	0,7700
70°	304,40	1,0730	
80°	308,17	1,0860	0,7521.

c. n-Butylalkohol in Wasser.

Der Alkohol, von Kahlbaum in Berlin bezogen, wurde 3—4 Tage über gebrannten Marmor gestellt; er gieng bei der Destillation konstant bei 116°, 740 mm Barometerstand über. Nach Zander [1]) beträgt die Dichte bei 0° 0,8233. Die gefundene Löslichkeit, die auf Tafel IX als Kurve III eingetragen ist, beträgt bei 20° auf 11,6 Teile Wasser 1 Teil Alkohol und zeigt im Uebrigen dasselbe Verhalten, wie beim Isobutylalkohol.

Tabelle III.

Temp.	Wasser	gelöst. Alkohol von 10° resp. 6°	auf 1 gr Wasser kommen Alkohol	Alkohol in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Alkohol
20°	1) 10,38	0,9109	0,086380			
	2) 20,84	1,8334	0,087350	7,99	97,92	2,08
			Mittel: 0,086860			
40°	1) 10,10	0,7692	0,074685			
	2) 9,70	0,7509	0,075910	7,00	98,19	1,81
			Mittel: 0,075290			
60°	1) 14,17	1,0258	0,069740 (6°)			
	2) 11,10	0,8037	0,070030	6,53	98,32	1,68
			Mittel: 0,069880			
80°	1) 14,17	1,1517	0,077720			
	2) 12,47	0,9742	0,075020	7,09	98,17	1,83
			Mittel: 0,076370.			

d. Sekundärer Amylalkohol in Wasser.

Dieser Alkohol, welcher mir aus der Sammlung des chemischen Instituts der Universität zur Verfügung gestellt wurde, gieng nach dem Entwässern bei 131° unter einem Barometerstand von 739 mm über. Seine Fähigkeit Wasser zu lösen ist ebenso wie beim Isobutylalkohol grösser, als seine Löslichkeit in Wasser. Vgl. Tafel IX und X Kurve II. Für 0° ist das Verhältnis beider Löslichkeiten wie $^1/_{20} : ^1/_{10}$; also wie 1 : 2. Aeltere Angaben [2]) erwähnen nur, dass eine bei 13,5° gesättigte Lösung bei 50° milchig trübe werde. Die Dichte [3]) $D_0^0 = 0{,}8253$, ebenso die Ausdehnung ist schon früher bestimmt worden.

1) Liebig's Annal. 224, 80.

2) Beilstein, Organ. Chemie 1. III. Auflage 232.

3) Liebig u. Kopp, Bericht 1847—1848 pag. 66.

Tabelle IV.

Temp.	Wasser	gelöst. Alkohol von 4° resp. 0°	auf 1 gr Wasser kommen Alkohol	Alkohol in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Alkohol
0°	1) 23,55	1,1535	0,049160			
	2) 13,60	0,6647	0,049060	4.67	99,00	1,0
	3) 23,61	1,1516	0,048960			
			Mittel: 0,049060			
10°	1) 13,60	0,5143	0,037630			
	2) 13,49	0,5051	0,037250	3,58	99,24	0,76
	3) 24,31	0,8984	0,036770			
			Mittel: 0,037220			
20°	1) 25,42	0,80430°	0,031250			
	2) 13,70	0,4577	0,032860	3,07	99,35	0,65
	3) 23,53	0,7420	0,031020			
			Mittel: 0,031680			
40°	1) 13,50	0,3904	0,028090			
	2) 13,55	0,3926	0,028140	2,71	99,42	0,58
	3) 24,15	0,6779	0,027260			
			Mittel: 0,027830			
60°	1) 14,10	0,3803	0,025910			
	2) 24,32	0,6575	0,025970	2,52	99,47	0,53
	3) 24,44	0,6583	0,025870			
			Mittel: 0,025920			
80°	1) 13,71	0,4218	0,029260			
	2) 24,47	0,7500	0,029150	2,84	99,40	0,60
	3) 13,70	0,4258	0,029560			
			Mittel: 0,029320.			

e. Wasser in sekundärem Amylalkohol.

Tabelle V.

Temp.	Alkohol	gelöst. Wasser von 5°	auf 1 gr Alkohol kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Alkohol	Wasser
0°	1) 23,35	1,9130	0,099250			
	2) 22,33	1,8642	0,101150	9,10	67,16	32,84
			Mittel: 0,100200			
20°	1) 14,78	1,3521	0,112600			
	2) 22,33	2,0412	0,112600	10,13	64,55	35,45
			Mittel: 0,112600			
40°	1) 14,78	1,4991	0,126500			
	2) 22,33	2,2405	0,125200	11,18	61,97	38,03
			Mittel: 0,125800			
60°	1) 14,78	1,7074	0,145700			
	2) 22,33	2,5947	0,146600	12,75	58,38	41,62
			Mittel: 0,146100			
80°	1) 14,78	1,9629	0,169100			
	2) 22,33	2,9495	0,168300	14,44	54,86	45,14
			Mittel: 0,168700.			

f. Hexylalkohol in Wasser.

Der zur Untersuchung gekommene Hexylalkohol, ebenfalls aus der Sammlung des chem. Laboratoriums, gieng, von Wasser

befreit, zwischen 125°—129° über, welche Temperatur dem Siedepunkt des sekundären Alkohols entspricht. Da seine Löslichkeit in Wasser sich als minimal erwies, 1 Teil Alkohol in 31 Teilen Wasser bei 20°, so habe ich mit ihm die Reihe der untersuchten Alkohole abgeschlossen. Bei der Berechnung wurde $D_0^0 = 0{,}8327$ gesetzt und die Werte für die Ausdehnung der weiter unten angegebenen Tabelle entnommen. Bei Betrachtung von Kurve IV auf Tafel IX lässt sich für diesen Alkohol ein Unterschied von den vorhergehenden nicht erkennen. Die Uebereinstimmung liegt nicht nur darin, dass auch der Hexylalkohol mehr Wasser aufnimmt, als das Wasser seinerseits Alkohol, sondern auch darin, dass dieser, wie trotz seiner geringen Löslichkeit noch erkennbar ist, sich wie die übrigen Alkohole von 60° an wieder reichlicher in Wasser löst.

Tabelle VI.

Temp.	Wasser	gelöst. Alkohol von 100	auf 1 gr Wasser kommen Alkohol	Alkohol in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Wasser	Alkohol
0°	1) 13,44	0,5731	0,043040			
	2) 13,60	0,6029	0,044330	4,24	99,20	0,80
	3) 24,44	1,1128	0,045530			
			Mittel: 0,044300			
20°	1) 13,80	0,4468	0,032150			
	2) 25,95	0,8254	0,031580	3,05	99,44	0,56
	3) 24,37	0,7556	0,030780			
			Mittel: 0,031500			
40°	1) 14,23	0,3674	0,025310			
	2) 24,54	0,6571	0,026250	2,53	99,54	0,46
	3) 13,40	0,3598	0,026320			
			Mittel: 0,026000			
60°	1) 13,63	0,3653	0,026210			
	2) 27,55	0,7106	0,025220	2,50	99,54	0,46
			Mittel: 0,025710			
80°	1) 25,29	0,7081	0,027120			
	2) 16,00	0,4572	0,027670	2,64	99,51	0,49
	3) 26,35	0,7250	0,026650			
			Mittel: 0,027140			

g. Wasser in Hexylalkohol.

Tabelle VII.

Temp.	Alkohol	gelöst. Wasser von 10°	auf 1 gr Alkohol kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Alkohol	Wasser
20°	1) 12,45	1,1324	0,110800			
	2) 20,52	1,8284	0,108750	9,89	61,72	38,28
			Mittel: 0,109770			

Temp.	Alkohol	gelöst. Wasser von 100	auf 1 gr Alkohol kommen Wasser	Wasser in %	unter 100 Molekeln befinden sich	
	cc	gr	gr	gr	Alkohol	Wasser
40°	1) 20,52	2,0465	0,123300	10,98	58,91	41,09
60°	1) 20,52	2,3303	0,142000			
	2) 12,45	1,4509	0,145750	12,58	55,14	44,86
			Mittel: 0,143870			
80°	1) 20,52	2,6869	0,165340			
	2) 12,45	1,6527	0,167540	14,27	51,52	48,48
			Mittel: 0,166440			

Nachstehend folgen die für die Ausdehnung des Hexylalkohols ermittelten Werte, die auf Tafel XII graphisch wiedergegeben sind.

Temp.	scheinbar. Vol.	wirklich. Vol.	Dichte.
0°	246,54	1,0000	0,8327
10°	248,78	1,0091	0,8252
20°	250,90	1,0180	0,8180
30°	253,34	1,0280	0,8103
40°	255,75	1,0373	0,8027
50°	258,39	1,0480	0,7945
60°	261,03	1,0588	0,7865
70°	263,69	1,0696	0,7786
80°	266,65	1,0816	0,7699.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die Löslichkeit der hier in Frage kommenden Stoffe ausübt, bedarf keiner besonderen Begründung. Als allgemeine Regel erscheint, dass die Löslichkeit mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. So zeigt sich speziell bei den Aethern, dass das Wasser von dem nächst höheren Aether bei 0° annähernd soviel löst, als es von dem vorhergehenden bei 50° bezw. 60° aufnimmt, und dass dadurch die Aether gewissermassen durch eine Kette unter sich verbunden sind. Die Grenze der noch quantitativ zu bestimmenden Löslichkeit ist bei den Aethern gebildet durch den Propyläther, bei den Estern durch den Buttersäuremethylester und bei den Alkoholen durch den Hexylalkohol.

Eine weitere allgemeine Eigenschaft der Aether und Ester lässt sich in folgendem Satze zusammenfassen:

»Die Löslichkeit von Aethern und Estern in Wasser nimmt bis zu ihren Siedepunkten mit steigender Temperatur ab.«

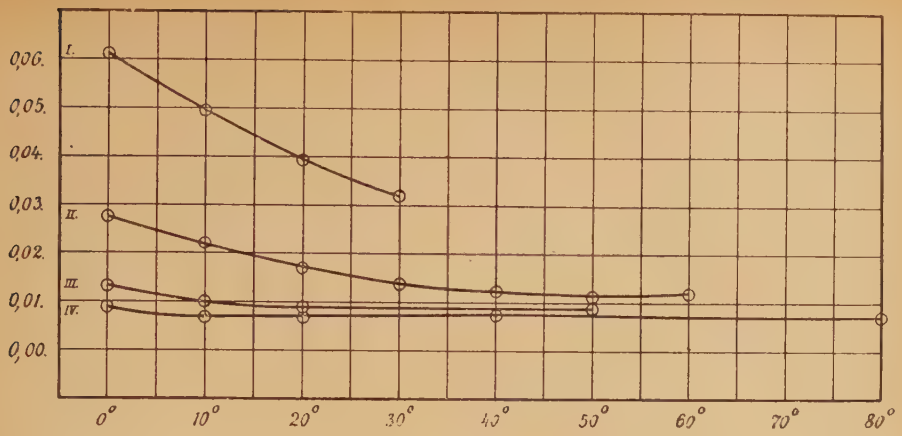
Ein umgekehrtes Verhalten zeigen die Ester und Alkohole hinsichtlich der Aufnahme von Wasser; es kommt zum Ausdruck in dem Satz: »Die Löslichkeit von Wasser in Estern und Alkoholen nimmt mit der Temperatur zu.«

Beide ebengenannten Beziehungen vereinigen die Alkohole hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser in sich, indem sie bis zu einer Temperatur von 60° mit Zunahme der Temperatur eine Abnahme der Löslichkeit zeigen, während von diesem Punkte an die Zunahme der Temperatur ein Anwachsen der Löslichkeit zur Folge hat. Es lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass bei den Alkoholen das Maximum der Löslichkeit in höheren Temperaturen liegt, während dasselbe bei den Aethern und Estern in niedere Temperaturgrade fällt. Denn die Betrachtung der betreffenden Werte für den Propyläther oder den Propionsäureäthyl- oder den Buttersäuremethylester zeigt, dass von 40° an die Temperatur keinen Einfluss auf die Löslichkeit mehr ausübt.

Als charakteristisch ist zunächst für die Aether zu erwähnen, dass bei gleichem Molekulargewicht diejenigen Aether eine grössere Löslichkeit zeigen, welche die Radikalgruppe $(C_2H_5)_2$, als diejenigen, welche die isomere Gruppe $CH^3 . C_3H_7$ enthalten, oder solche, welche die Radikale $C_2H_5 . C_3H_7$ aufweisen, eine grössere als die, welche $CH_3 . C_4H_9$ enthalten. Andererseits hängt bei gleichem Molekulargewicht bei den Estern die Löslichkeit davon ab, ob das am Kohlenstoff haftende Wasserstoffatom durch ein Methyl-, Aethyl- oder Propylradikal vertreten ist. Dabei übertrifft hinsichtlich des fördernden Einflusses auf die Löslichkeit das Methylradikal ein Aethylradikal, das Aethyl- das Propylradikal etc. gleichgültig, ob das H des Carboxyls jeweilig zur Herstellung des gleichen Molekulargewichts durch C_3H_7 oder CH_3 ersetzt ist. Ausserdem ist für die Ester noch zu erwähnen, dass beim Essigsäuremethylester die Löslichkeit des Wassers in Ester bei 50°, die des Esters in Wasser nicht erreicht, während der Essigsäureäthyl- und der Propionsäuremethylester bei 80° die gleiche Menge Wasser aufnehmen, als das Wasser bei dieser Temperatur Ester zu lösen vermag. Bei den nächst höheren dagegen, dem Essigsäurepropyl-, Propionsäureäthyl- und dem Buttersäuremethylester, sowie bei den Alkoholen übersteigt die Löslichkeit des Wassers im Ester, bezw. Alkohol, die des Esters bezw. Alkohols in Wasser.

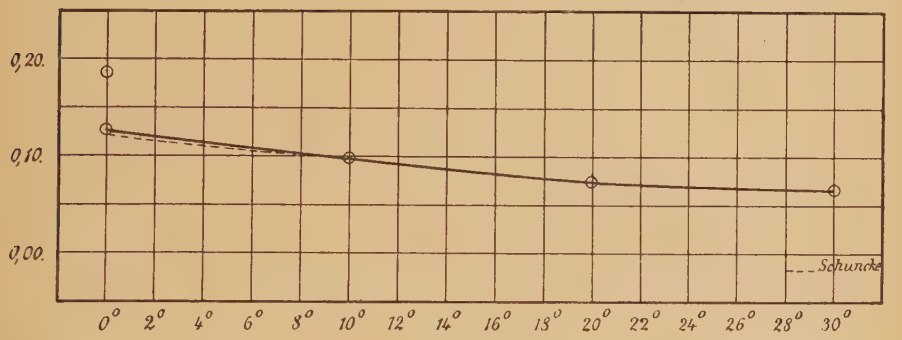
Tafel I.

Löslichkeit des (I) Methyl-, (II) Aethyl-, (IV) Propyl-propyläther
» » (III) Methylisobutyläthers in 1,0 Wasser.



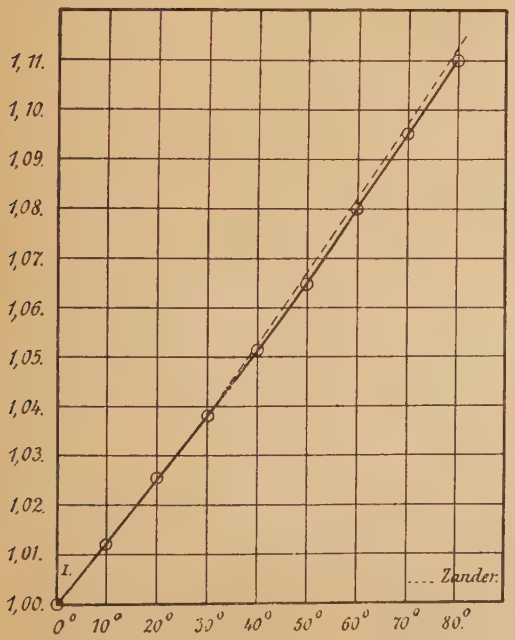
Tafel II.

Löslichkeit des Aethyläthers in 1,0 Wasser.
» » Methyläthyläthers in 1,0 Wasser.



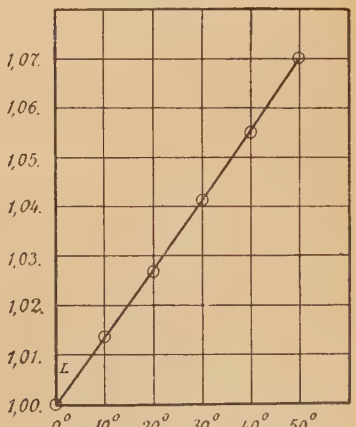
Tafel III.

Ausdehnung des Propyläthers.



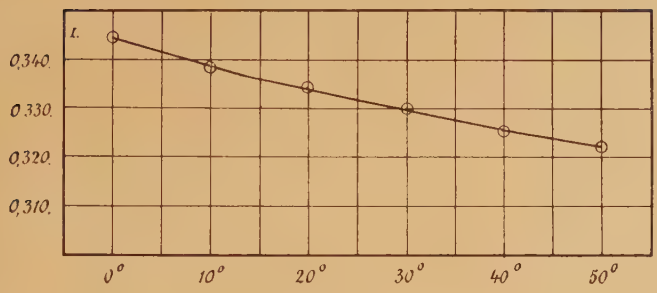
Tafel IV.

Ausdehnung des Methylisobutyläthers.
Siedepunkt 59°.



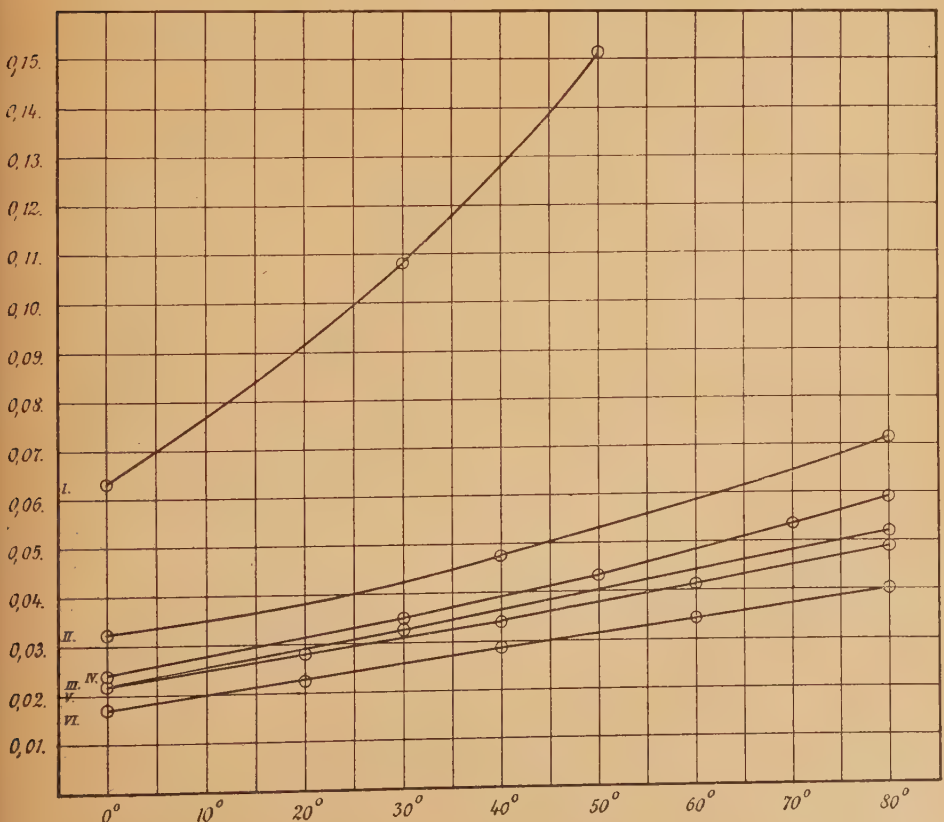
Tafel V.

Löslichkeit des Essigsäuremethylesters in 1,0 Wasser.



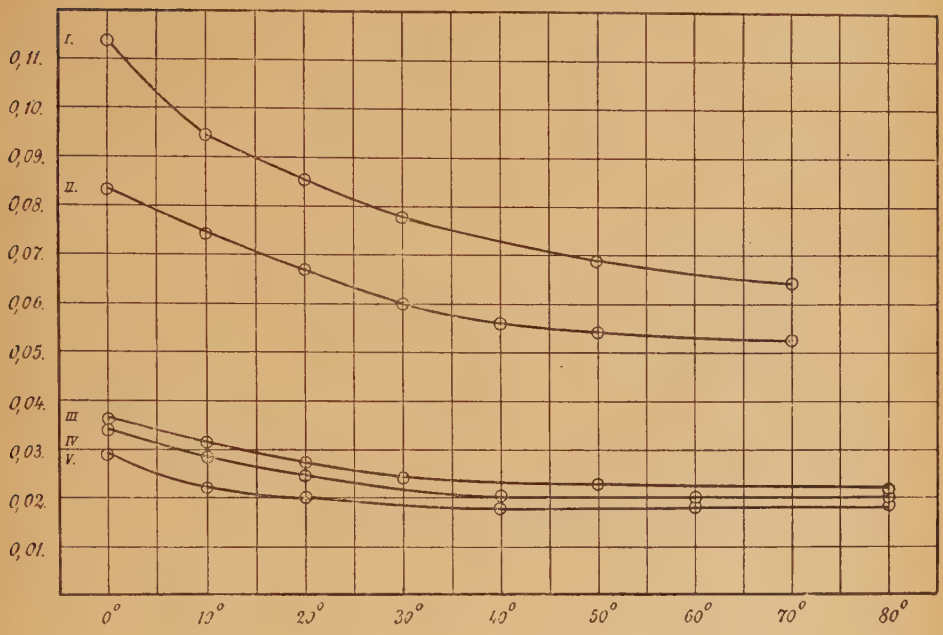
Tafel VI.

Löslichkeit des Wassers in 1,0 Essigsäure- (I) Methyl-, (II) Aethyl-, (III) Propylester.
» » » » 1,0 Propionsäure- (IV) Methyl,- (V) Aethyl-Ester.
» » » » 1,0 Buttersäure- (VI) Methyl-Ester.



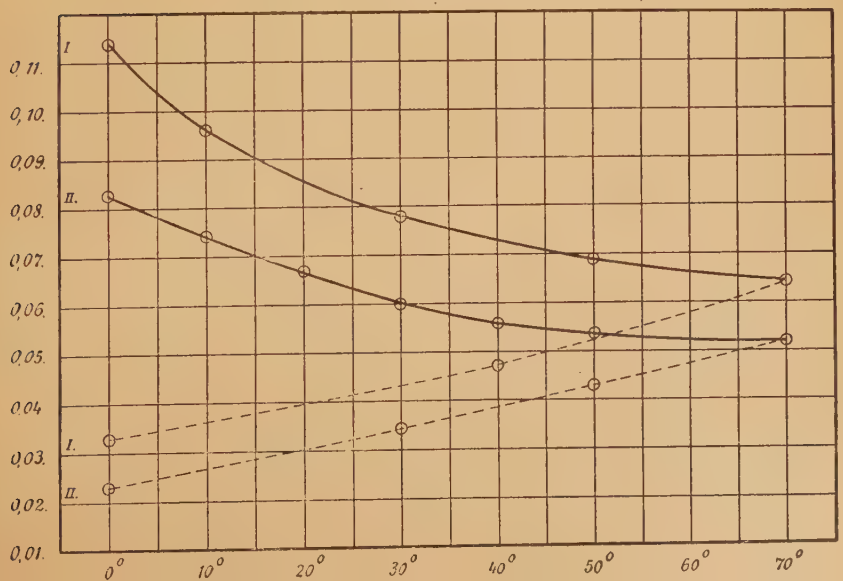
Tafel VII.

Löslichkeit des Essigsäure- (I) Aethyl-, (III) Propyl-Esters in 1,0 Wasser.
» » Propionsäure- (II) Methyl-, (IV) Aethyl-Esters in 1,0 Wasser.
» » (V) Buttersäure-Methyl-Esters in 1,0 Wasser.



Tafel VIII.

Löslichkeit des Essigsäureäthylesters in Wasser (I).
» » Propionsäuremethylesters in Wasser (II).
» » Wassers in Essigsäureäthylester (I) } gestrichelt.
» » » » Propionsäuremethylester (II) }

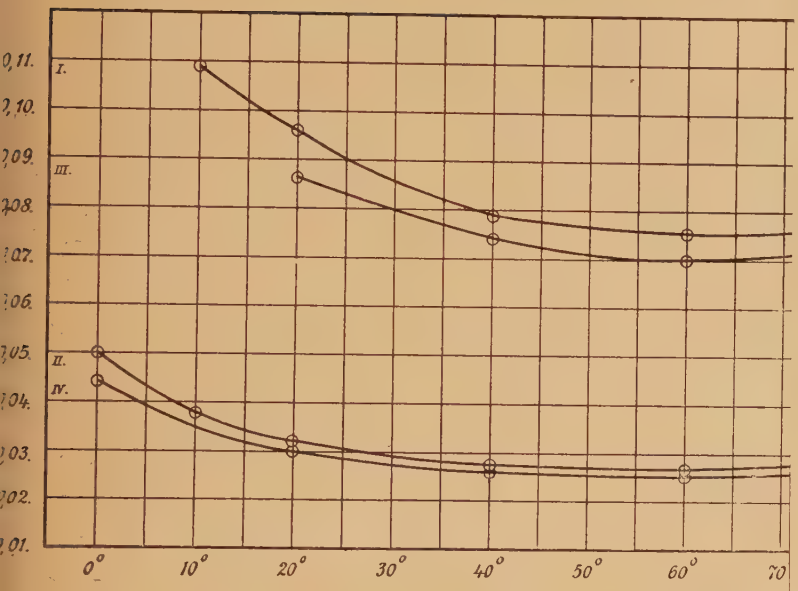


Tafel IX.

Löslichkeit des Isobutyl-Amylalkohols in 1,0 Wass
(I) (II)

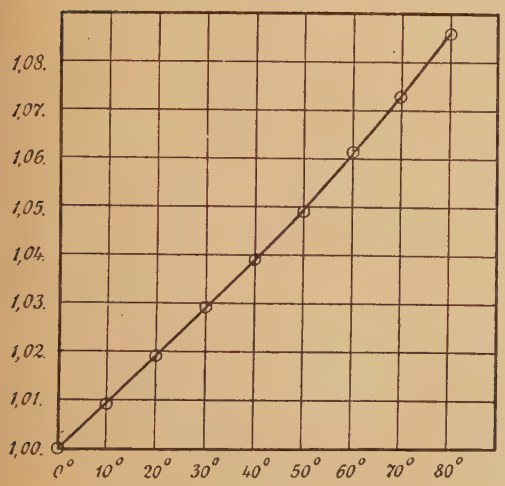
» » normal. Butylalkohols in 1,0 Wass
(III)

» » secund. Hexylalkohols in 1,0 Was
(IV)



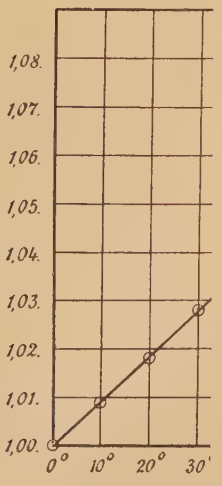
Tafel XI.

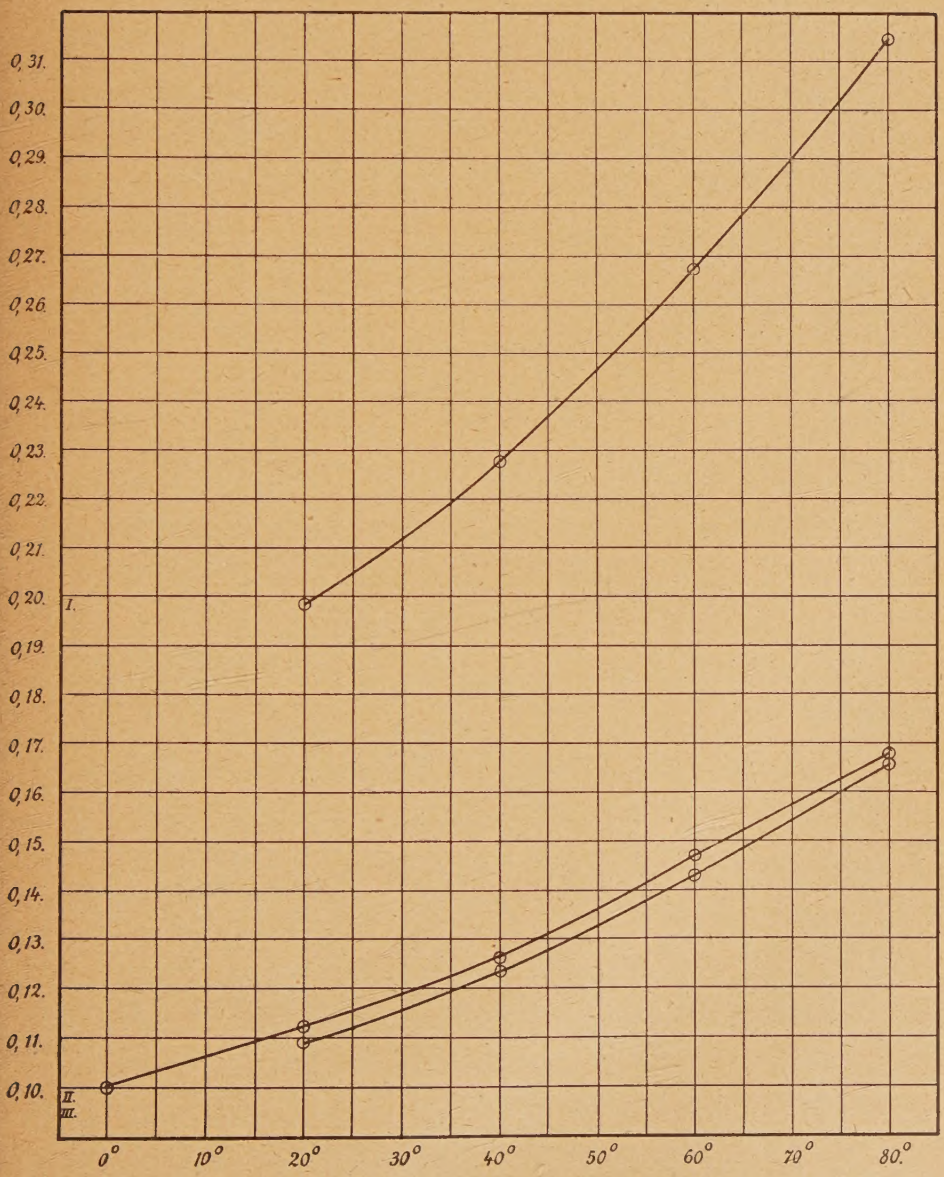
Ausdehnung des Isobutylalkohols.



T

Ausdehnung des
Siedepu



Tafel X.

Löslichkeit des Wassers in 1,0 Isobutyl — Amyl — secund. Hexylalkohol
(I) (II) (III)